

特許文庫(3)

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-59143

⑫Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 5/04  
H 01 L 31/08

識別記号 ⑬日本分類  
1 0 2 103 K 11  
99(5) J 42

庁内整理番号  
7381-2H  
6655-5F

⑭公開 昭和54年(1979)5月12日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 13 頁)

⑮電子写真材料

⑯特 願 昭53-109888

⑰出 願 昭53(1978)9月8日

優先権主張 ⑱1977年10月17日⑲米国(US)  
⑳842431

㉑発 明 者 ハワード・ウォーレン・アング  
ーソン  
アメリカ合衆国コロラド州ボル  
ダー・インガーソル・プレース  
5195番地

㉒発 明 者 マイケル・トーマス・ムーア  
アメリカ合衆国コロラド州ロン  
グモント・サウス・フランシス  
1317番地

㉓出 願 人 インターナショナル・ビジネス  
・マシーンズ・コーポレーショ  
ン  
アメリカ合衆国10504ニューヨ  
ーク州アーモンク(番地なし)

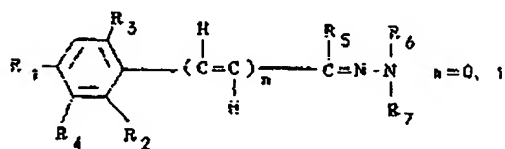
㉔後 代 理 人 弁理士 頓宮孝一

明 細 書

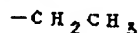
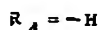
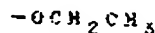
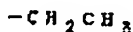
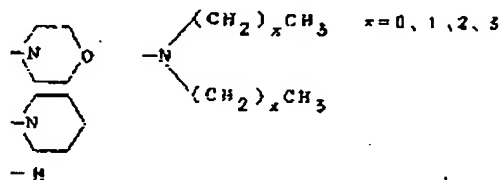
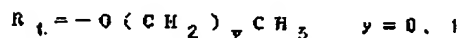
1. 発明の名称 電子写真材料

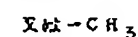
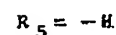
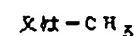
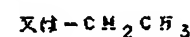
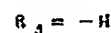
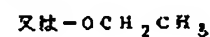
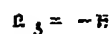
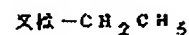
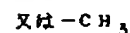
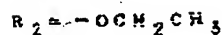
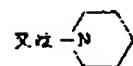
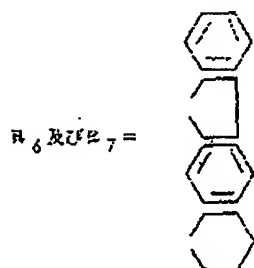
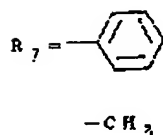
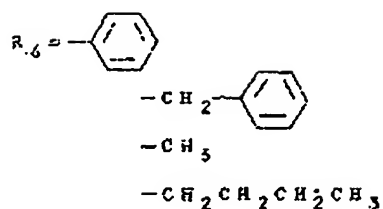
2. 特許請求の範囲

導電層と、科学放射に反応して電子と正孔の対  
を発生する電荷発生層と、該電荷発生層に隣接す  
るp形電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層は下記  
の組成のヒドラゾン



但し、

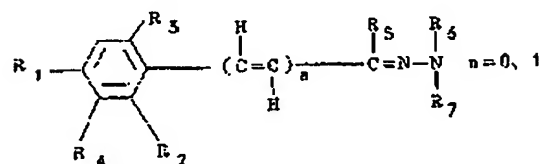




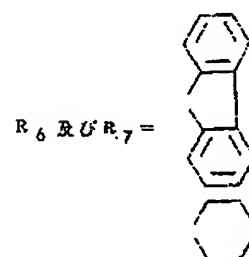
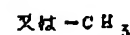
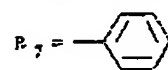
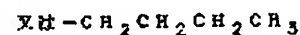
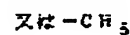
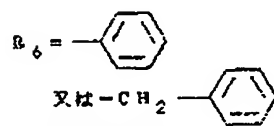
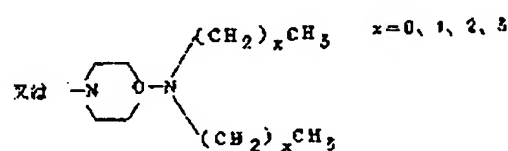
特開昭54-59143において、更に重合体結合部を有し、電荷発生層に於ける光電現象によつて発生された正孔を電荷輸送層の中を輸送して、材料の荷電部の局地的な過剰的な放電をし易くした電子写真材料。

### 3 発明の詳細な説明

この発明は電子写真材料、特に下記の組成



但し



のヒドラゾン材料を多層電荷転送系のp形電荷輸送層の活性材料として用いた電子写真材料に関する。

ゼログラフイの様な電子写真方法並びにその材料は勿論周知である。こういう方法は基本的には暗い状態の下で通常絶縁性の媒又は部材の上に一様な静電荷を形成する。その後、部材を像に応じて先に露出し、光の当たった部分の部分を導電性にして、静電荷を部材の表面から低減する様にする。この為、光の当たらなかった表面部分に荷電表面領域の形で荷電が形成される。次に部材の表面上の荷電荷電を反対の極性に荷電した粉末、即ちトナーに露出することによって現像することが典型的である。このトナーは、トナーと反対の電荷との親和力により、部材の荷電面に吸着される。部材の放電部分はトナーに対するこの様な親和力が全くない。こうして形成されたトナー像を紙の様な別の面に転写し、例えばトナーと混合した感光性、感熱性等の露光剤によってそれに接着する。

特に有用な電子写真部材は、化学放射に反応し

特開昭54-59143(公)で電子と正孔の対を発生する電荷発生層をそれに

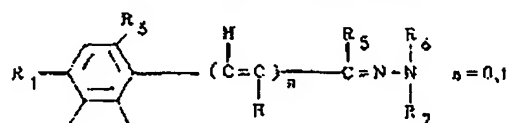
接するp形電荷輸送層と共に用いたものである。選ばれた化学放射に反応する数多くの電荷発生層が知られている。電荷輸送層は動作状態では化学放射に反応せず、電荷発生層からの正の電荷を、使う特定の系に応じて、像が形成された負に帯電した輸送層の表面か、或いはその代りに正に帯電する系では導体へ輸送するのに役立つ。米国特許第3837851号には、電荷輸送層内の活性材料として、トリフリール・ピラゾリン化合物を用いた電子写真プレートが記載されている。

この発明の対象とするものは性質の異なるヒドラゾンが主に化学放射に反応する材料として光導電体に使われて来た。米国特許第3717462号には、ヒドラゾン化合物のこういう使い方が記載されている。その他のヒドラゾン化合物の同様な使い方が米国特許第3765884号に一般的に記載されている。

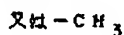
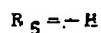
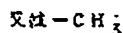
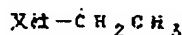
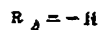
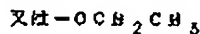
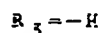
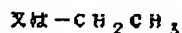
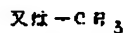
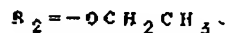
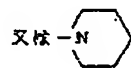
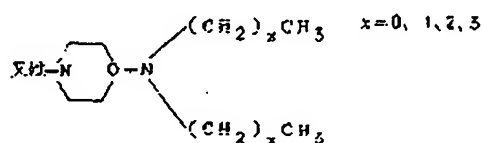
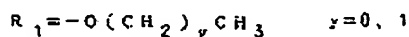
要約すれば、従来でも、離れた電荷発生層と共に電荷輸送層を使うことは知られていたが、電荷

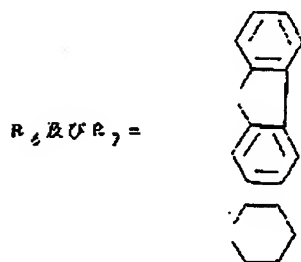
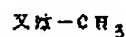
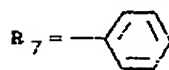
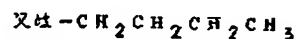
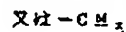
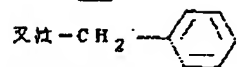
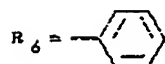
輸送層の中の活性材料として、一般的にヒドラゾン、特にこの発明のヒドラゾンを使うことを記載したものはない。他方、この発明の特定のヒドラゾンとは異なるヒドラゾンが、電荷輸送材料とは対照的に、光応答材料として使われて来た。

この発明は、多層電荷転送部材に従来得られなかつた驚くべき改良をもたらすものであるが、この電子写真部材は、導体と、大体普通通りの電荷発生層と、活性材料として下記の化学式

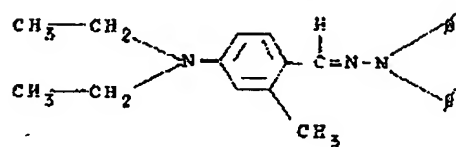


但し

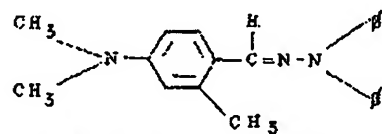




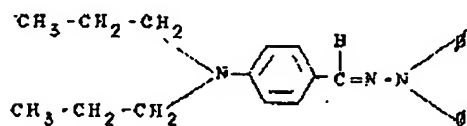
o-メチル・p-ジエチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



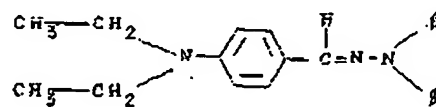
o-メチル・ジメチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



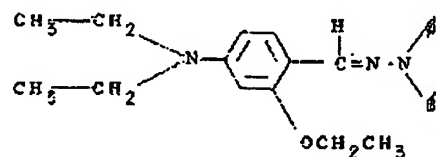
p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



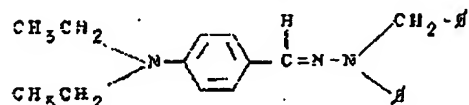
特開昭54—59343(4) を持つヒドラゾンを含む、電荷発生層に調整した新規なp形電荷輸送層とを基本的な部分とする。特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)である。即ち、



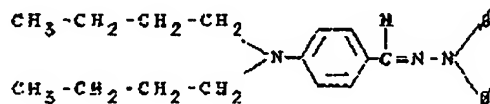
他の好ましい電荷輸送材料は、o-エトキシ・p-ジエチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



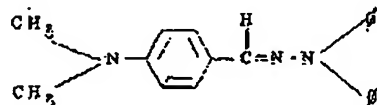
p-ジエチルアミノベンズアルデヒド・(ベンジルフエニルヒドラゾン)、即ち



p-ジブチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



p-ジメチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



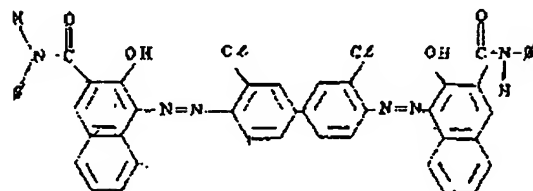
である。

一般的に多量層電子写真材料は公知である。電荷発生層は有機又は無機のものいずれであつてもよいが、それに入射する化学放射線に応じて、電子と正孔の対を発生する。電荷支持層は自己支持であつてよいが、金属面を持つ複合被覆の様な柔軟な支持体を使うことが好ましい。2軸配向のポリエチレン・テレフタレートが好ましい系を支持体である。前に述べた様に、電荷発生層は、部材の選択的な放電を容易にする為に、導電層と電気的に連絡していなければならぬ。やはりこの発明の好ましい一つの面について言つと、アルミ化マイラー（ポリエチレン・テレフタレート被覆）を使うのが便利であり、アルミニウムが導電層を形成する。電荷発生層は支持体の上に、導電層と接触させて形成することが好ましい。彼等ではないが、電荷発生層は一般的に厚さが0.05乃至0.20ミクロンである。無機の電荷発生材料としては、セレン、テルル及び周期律表のⅡb族及びⅤa族の化合物、即ちスルホ・セレン化合物がある。有機の電荷発生材料として、シアニン化合物、ピ

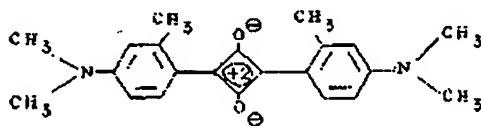
第454-59143号  
スアゾン化合物又はフクロシアニン化合物が一般的に使へる。スクアリウム・アシッド (squaric acid) から導いたメチン染料で構成される電荷発生材料を用いて有益な結果が得られる。

クロロジアン・ブルー、メタル・スクアリウム及びヒドロキシ・スクアリウムが特に好ましい電荷発生材料である。

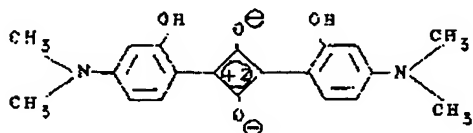
更に具体的に言つと、こういう好ましい材料は、4-4'-((3,3'-ジクロロ-2,4'-ビフェニレン)ビス(アゾ))-ビス(3-ヒドロキシ-2-ナフタリンド)、即ち



2,4-ビス-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ジクロロベンゼン、即ち



2,4-ビス-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ジクロロベンゼン、即ち



であるが、以下これらを夫々クロロジアン・ブルー、メタル・スクアリウム及びヒドロキシ・スクアリウムと呼ぶ。

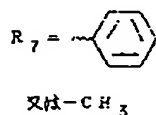
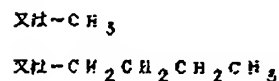
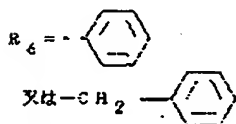
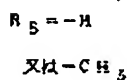
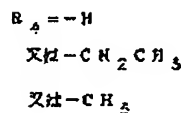
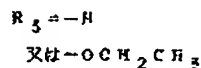
まとめれば、広範囲の無機及び有機電荷発生材料がこの発明の電荷輸送材料と共に作用し得る。然し、電荷輸送材料は、この発明の大部分の実施例では、電荷発生材料を活性化する化学放射線に対して実質的に透明でなければならぬから、電荷発生材料が可視光及びそれより長い波長、即ち3900Åより長い波長の化学放射線に反応することが好ましい。この条件は、電荷輸送材料が電荷発生材料と化学放射線との間に介在配置される、即ち、負の帯電系の好ましい実施例で重要である。然し、正の帯電系では、電荷発生材料は化学放射線に直接的に露出させることが出来、電荷輸送材料を電荷発生材料と導体との間に介在配置することが出来る。この場合、この発明の電荷輸送材料と共に使うには、可視光より短い波長で作用する化学放射線及び電荷発生材料が適している。

有機の電荷発生材料を用いるこの発明の好ま

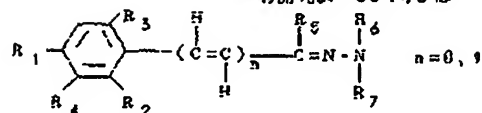
い実施例では、例えばゾニスカス被覆、ドクター・プレート被覆又は浸漬被覆を利用して、この材料を等価の様にメタライズした支持体の上に被覆する。支持体の上に接着層を設けて、それに対する電荷発生層の結合を助けることが好ましい。ポリエステル樹脂が好ましい接着層である。

この発明の新規な電荷輸送層は一番上の層又は露出層を形成する様に、電荷発生層の上に被覆することが好ましい。電荷輸送層の厚さは7乃至5ミクロンであることが好ましいが、これより厚手であつてもよく、7ミクロンより薄くても、即ち厚さが5ミクロンでも作用する。以下の説明はこの好ましい実施例の場合を主に扱うが、正の電荷系については、電荷輸送層を説明に示す様に、また後で説明する様に、電荷発生層と支持体との間に介在配置することが出来ることを承知されたい。

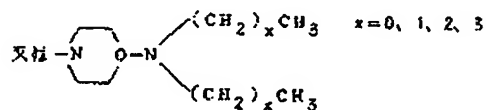
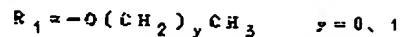
この発明のp形電荷輸送層の活性材料は、下記の層の構成を有つヒドラゾンである。



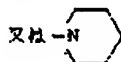
特開 昭54-59143 (6)



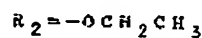
但し



$R_1 =$



又は  $-H$

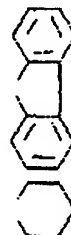


又は  $-CH_3$

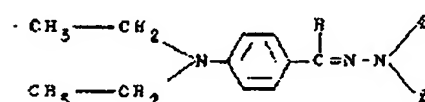
又は  $-CH_2CH_3$

又は  $-H$

$R_6$  及び  $R_7 =$



特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)である。即ち

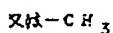
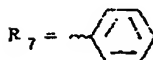
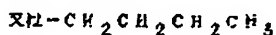
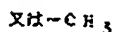
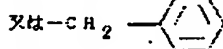
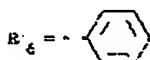
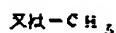
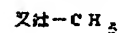
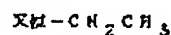


この他の好ましい電荷輸送材料はO-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち

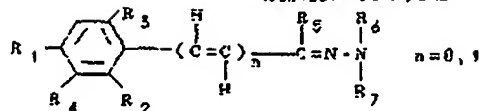
い実施例では、例えばテニスカス被覆、ドクター・プレート被覆又は浸漬被覆を利用して、この材料を導電の媒にメタライズした支持体の上に被覆する。支持体の上に接着層を設けて、それに対する電荷発生層の粘着を助けることが好ましい。ポリエステル樹脂が好ましい接着層である。

この発明の新規な電荷輸送層は一巻上の層又は露出層を形成する様に、電荷発生層の上に被覆することが好ましい。電荷輸送層の厚さは7乃至5ミクロンであることが好ましいが、これより厚手であつてもよく、7ミクロンより薄くても、即ち厚さが5ミクロンでも作用する。以下の説明はこの好ましい実施例の場合を主に扱うが、正の電荷系については、電荷輸送層を図面に示す様に、また後で説明する様に、電荷発生層と支持体との間に介在配置することが出来ることを承知されたい。

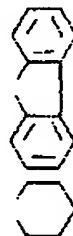
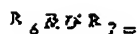
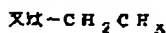
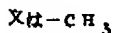
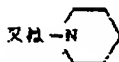
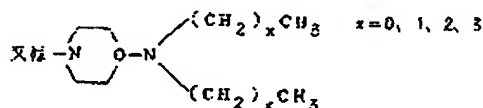
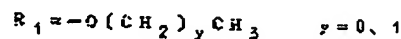
この発明のp形電荷輸送層の活性材料は、下記の層の構成を持つヒドラゾンである。



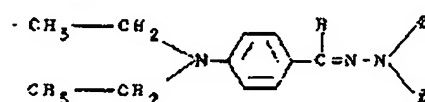
特開54-59143 (B)



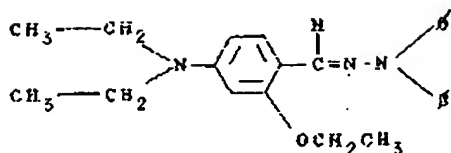
但し



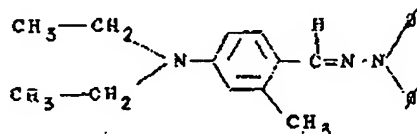
特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)である。即ち



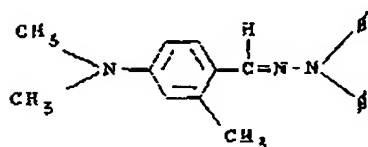
その他の好ましい電荷輸送材料はo-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



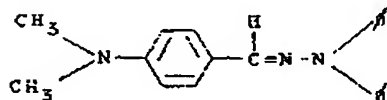
O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



O-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



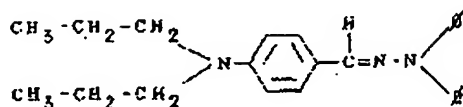
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



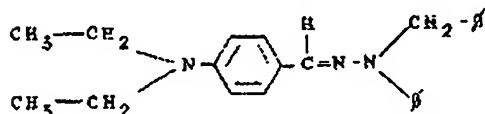
である。使う時、ヒドラゾン材料を有機溶媒中で縮合剤と混合し、電荷輸送層の上に被覆し、強制空気オーブンの中で乾燥する。当業者には種々の重合体結合剤が考えられようが、典型的な結合剤としては、ポリカーボネート樹脂、即ちモノベンキミカル・カンパニから入手し得るM-60、グフティヤーから入手し得るPE-200の様なポリエステル樹脂及びローム・アンド・ハースから入手し得るA-11の様なアクリル樹脂がある。他の種々の樹脂も以下挙げる様に作用し得る。これらの樹脂は、単独で使っても組合せて使ってもよいが、有機の溶媒(1種類又はそれ以上)、好ましくはテトラヒドロフラン及びトルエンと混合されるが、この他の適用な溶媒も当業者には容易

特開第54-59143(7)

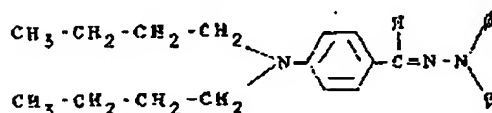
p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ベンジルフエニルヒドラゾン)、即ち



p-ジブチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



に考えられよう。

当業者は自明の目的を達成する為に、潤滑、安定性、凝縮力増強、被覆性等の為に他の種々の成分を電荷輸送層に含めることが出来る。例えば、グウ・コーニングからDC-200の商品名で入手し得る様なシリコーン・オイルが電荷輸送層の層内に含まれる。

次に図面について説明するが、図面全体にわたり、同様な構成要素及び成分は同じ参照数字で表わしてある。第1図に多層電子写真部材10が示されている。

部材10は電荷発生層12及び電荷輸送層14を含む。図示の様に、電荷輸送層14の表面に負の電荷が存在する。電荷発生層12の近くに、即ち導電層(図に示していない)に正の電荷が加えられる。化学放射16が区域10で電荷輸送層14を通過し、電荷発生層12に電子と正孔の対の電荷を発生させる様に誘発することが示されている。正孔が電荷輸送層14の表面にある負の電荷に引き寄せられる。この為、第2図に示す様に、正



孔が電荷輸送層 14 に注入され、その中を移動して区域 18 を放電させる。電荷輸送層 14 は実質的に負の電荷に対して絶縁材料である。この為、区域 18 に局所的な放電があるにとどまる。勿論、電子は導電層（図に示していない）にある正の電荷に引寄せられる。

第 3 図及び第 4 図でも同様な結果が示されている。然し、部材 10' は同じ層を含むが、構成が異なる。電荷発生層 12 は正に帯電し、化学放射 16 に直接的に露出される。電荷輸送層 14 が電荷発生層 12 と、普通は導電層（図に示していない）に担持される負の電荷との間に介在配電される。この場合も化学放射 16 が電子と正孔の対の電荷を発生する。電荷発生層 12 の区域 18 が電子によつて放電させられ、対応する正孔が、負の電荷の引力に反応して、電荷輸送層 14 の中を通過する。部材 10' は、化学放射 16 が電荷輸送層 14 を通過しなくてもよいという利点があるが、電荷発生層 12 は保護されない。

この他の実施例も考えられるが、図には示して

た。次にクロロジアン・ブルーに対して 2.3 重量多の量のシリコン・オイル（ダウ・コーニングから DC-200 の商品名で入手し得る）を添加した。こうして得られた溶液をポリエステル被覆の基板にメスカス被覆し、この結果得られた被覆基板を強制空気オーブン中で乾燥した。こうして割合普通通りのクロロジアン・ブルーの電荷発生層がやはり普通のポリエステル支持体の上に作られた。

この発明の新規な電荷輸送層を形成する為、ポリカーボネート樹脂結合剤（セバー・ケミカル・カンパニから入手し得る M-60）2.65 グラム、ポリエステル樹脂（グッドイヤーから入手し得る PE-200）2.60 グラム及びアクリル樹脂（ローマ・アンド・ハースから入手し得る A-11）2.25 グラムをテトラヒドロフラン及びトルエン溶媒 8.65 グラム中で混合した。溶媒の重量比は約 9 対 1 である。次にこの発明の好ましいヒドロゾン、即ち p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドロゾン）9.0 グラムをシリコン・

特開第 54-59143 号  
ない。例えば、第 1 図の部材 10 は、反対側から、即ち導電性を介して化学放射に露出してもよい。

この発明の好ましい実施例を当業者が実施することが出来る様に、並びにこの発明の他に使える変形を例示する為に、以下例を挙げるが、ここに挙げる例は作用し得る全ての組合せを網羅するものではなく、或いは当業者に明白な種々のこの代りの構成要素を特定するものではない。

#### 例 1

この発明に適切な支持体を調製する為、アルミ化マイラ（ポリエチレン・テフロン製のジエボン社の商標）の基板を、7 対 1 の比（固体重量で 0.7 多対 1.4 多）のテトラヒドロフラン・トルエン溶媒系に溶解したポリエステル樹脂（グッドイヤーから入手し得る PE-200）の溶液で被覆した。ポリエステル被覆はメスカス被覆にし、強制空気オーブン内で乾燥した。次にエチレンジアミン、n-ブチルアミン及びテトラヒドロフランの重量比 1.2 対 1.0 対 2.2 の混合物の中にクロロジアン・ブルー（固体重量 0.73 多）を溶解し

オイル（DC-200）0.02 グラムと共に添加した。選ばれた被覆方法に適切になる様に、粘度を調節する為、この後付加的なテトラヒドロフランを添加することが出来る。今の例では、こうして得られた溶液を上記述べた様に形成された電荷発生層の上にメスカス被覆し、被覆全体を強制空気オーブン中で再び乾燥して多量層電子写真部材を形成した。この電子写真部材を試験する為、最初のその表面を暗所で -270 ボルトに充電し、荷電した電子写真部材を間断的な電子写真装置に典型的に用いられる様な光に対し、光強度の幾々の状態で露出し、この状態に 454 ミリ秒おいた後、部材を -150 ボルトの電圧まで放電させるのに必要な光強度を測定した。この例の部材は、この放電に 1.10 マイクロジュール/cm<sup>2</sup> を必要とすることが判つた。この値は正孔の輸送がすぐれていることを表わす。この例と略同一の電子写真部材を商業用に設計された複写機で試験した結果、電荷の輸送、トナーの膜化に対する抵抗力、物理的な耐疲労性、電気的及び物理的な持

性の長期安定性、及び低電動作の点で、すぐれた結果が得られた。

#### 例2 a 乃至 2 f

輸送層の樹脂を変え、その量も変えて、例1と同様な多重層電子写真部材を調製した。

#### 結合剤樹脂

例	M-60 (グラム)	PE-200 (グラム)	A-11 (グラム)
2 a	13.5	0	0
2 b	0	13.5	0
2 c	9.0	2.25	2.25
2 d	10.12	2.25	1.13
2 e	9.90	3.60	0
2 f	7.65	2.25	3.60

例1に述べた様な試験により、下記の結果が得られた。

例	露光エネルギー (マイクロジュール/cm <sup>2</sup> )	放電電圧 (V)	暗所電圧 (V)	放電応答時間 (ミリ秒)
2 a	1.38	-150	-870	454
2 b	1.34	-150	-870	454
2 c	1.10	-150	-870	454
2 d	5	-150	-870	454
2 e	1.10	-150	-870	454
2 f	1.03	-150	-870	454

#### 例3

唯一の結合剤としてのアクリル樹脂(A-11) 14.5グラム、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン) 14.5グラムを含む輸送層溶液を使う他は、例1と同様に、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、30マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必要であつた。

#### 例4

使つたアクリル樹脂が、アクリル樹脂A-11ではなく、ローム・アンド・ハースから入手し得る特許権の設定された樹脂であるB-50であることを別にすれば、例1と同様に、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、116マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必要であつた。

#### 例5 a 乃至 5 e

ポリエステル樹脂PE-200の代りに、同じ量であるが、下記のポリエステル樹脂を使う他は、例2 eと同様な多重層電子写真部材を調製した。

例	ポリエステル
5 a	PE 222 (グッドイヤー)
5 b	49000 (ジュボン)
5 c	PE 207 (グッドイヤー)
5 d	VPE 5545 (グッドイヤー)
5 e	PE 307 (グッドイヤー)

いずれの場合も、例2と同様な結果が得られた。

#### 例6 a 乃至 6 k

最初の溶着剤被覆をポリエステル(PE-200)の代りに下記の樹脂を同量使つて調製する他は、例1と同様に多重層電子写真部材を調製した。各部の部材は-870ボルトまで充電

し、146ミリ秒で-150ボルトまで放電させた。下記の光エネルギー(マイクロジュール/cm<sup>2</sup>単位)が必要であつた。

例	商品名	樹脂	露出エネルギー
6a	PE-222	ポリエステル	1.14
6b	PE-207	ポリエステル	1.28
6c	49000	ポリエステル	1.28
6d	A-11	アクリル	1.34
6e	B-66	アクリル	1.51
6f	M-60	ポリカーボネート	1.48
6g		ポリスルホン	1.36
6h	15195S	ホルムバール	1.28
6i	B-72A	ブトバール	1.22
6j	PE-76	ホルムバール	1.26
6k		ポリビニル、 カルバゾール	1.23

電荷輸送層溶液に2.625グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)を使つた他は、例2aと同様に多重層電子写真部材を調製した。例1に述べる様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.37マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必要であつた。

#### 例10a乃至10d

電荷輸送層溶液に下記の別のヒドラゾン化合物を同量使う他は、例2aと同様にして多重層電子写真部材を調製した。

#### 例

- 10a O-ノチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)
- 10b O-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)
- 10c O-メチル-p-ジエチルアミノベン

#### 例7a及び7b

例7aでは、輸送層溶液にp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)5.73グラムを使い、例7bでは、同様にその7.2グラムを使つた他は、例2aと同様に多重層電子写真部材を調製した。例1と同じ放電電圧及び放電応答時間で試験したところ、例7aの部材は1.4マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーを必要とし、例7bの部材は1.3マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーを必要とすることが判つた。

#### 例8

電荷輸送層溶液に1.35グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)を使う他は、例2aと同様に多重層電子写真部材を調製した。例1と同じ様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.37マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必要であつた。

#### 例9

ズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)

10d p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)

下記の結果が得られた。

例	放電応答時間 (ミリ秒)	暗所電圧	放電電圧	露出エネルギー (マイクロジュール/cm <sup>2</sup> )
10a	146	-800	-190	1.71
10b	146	-800	-190	1.24
10c	146	-800	-190	1.64
10d	146	-800	-190	1.65

#### 例11a乃至11c

1.35グラムの下記のヒドラゾンを輸送層溶液に使う他は、例2aと同様にして多重層電子写真部材を調製した。

## 例

- 11a O-メチル-p-ジメチルアミノベンズ  
アルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)  
11b O-エトキシ-p-ジエチルアミノベン  
ズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)  
11c O-メチル-p-ジエチルアミノベンズ  
アルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)

下記の結果が得られた。

例 放電応答時間 暗所電圧 放電電圧 露出エネルギー  
(ミリ秒)  $\mu\text{eV/cm}^2$

11a	146	-870	-150	1.56
11b	146	-870	-150	1.21
11c	146	-870	-150	1.60

## 例12a乃至12c

輸送層溶液が675グラムのポリエチレン樹脂  
(PE-200)、675グラムのポリカーボネ  
ート樹脂(M-60)及び135グラムの下記の  
ヒドラゾン化合物を含む他は、例1と同様にして  
多重層電子写真部材を調製した

該混合物中の1グラムのヒドロキシ、スクアリウ  
ムをアルミ化ポリエチレン基板(マイラー)の上  
にメニスカス被覆し、電荷発生層を形成して乾燥  
した。この被覆した支持体の上に、テトラヒド  
フラン及びトルエンの9対1の混合物中に溶解し  
た8.12グラムのポリカーボネート樹脂(M-6  
0)及び8.12グラムのp-ジエチルアミノベン  
ズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)の溶液  
をメニスカス被覆して、この発明の新規な輸送層  
を形成し、乾燥して多重層電子写真部材を形成し  
た。例1に述べた様に試験したところ、部材を-  
870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、  
146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、  
1.40マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必  
要であった。

## 例14

輸送層溶液にO-エトキシ-p-ジエチルアミ  
ノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)  
を使った他は、例13と同様にして多重層電子写  
真部材を調製した。例1に述べた様に試験したと

## 例

- 12a p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-  
(ジフェニルヒドラゾン)  
12b p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド  
-(ジフェニルヒドラゾン)  
12c p-ジブチルアミノベンズアルデヒド-  
(ジフェニルヒドラゾン)

下記の結果が得られた。

例 放電応答時間 暗所電圧 放電電圧 露出エネルギー  
(ミリ秒)  $\mu\text{eV/cm}^2$

12a	146	-800	-190	1.81
12b	146	-500	-190	0.92
12c	146	-800	-190	1.51

## 例15

例1と全般的に同様に、1ミリリットルのエタ  
レンジアミン、5ミリリットルのプロピルアミン  
及び24ミリリットルのテトラヒドロフランの混

合液、部材を-870ボルトの暗所電圧から-1  
50ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で  
放電させるのに、1.02マイクロジュール/cm<sup>2</sup>  
の光エネルギーが必要であった。

## 例16

電荷発生層溶液が0.85グラムのヒドロキシ・  
スクアリウム及び0.15グラムのメチル・スクア  
リウムを含む他は、例13と同様に、多重層電子  
写真部材を調製した。例1に述べた様に試験した  
ところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-  
150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間  
で放電させるのに、0.86マイクロジュール/cm<sup>2</sup>  
の光エネルギーが必要であった。

## 例17

電荷発生層溶液が0.85グラムのヒドロキシ・  
スクアリウム及び0.15グラムのメチル・スクア  
リウムを含み、電荷輸送層溶液が8.12グラムの  
ポリカーボネート樹脂(M-60)及び5.42グ  
ラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(  
ジフェニルヒドラゾン)を含む他は、例13と同

様にして、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べる様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、110マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必要であった。

#### 例17

電荷発生層(真空蒸着のセレン及びテルルで形成した)の上に、675グラムのポリエスチル樹脂(PE-200)、675グラムのポリカーボネート樹脂(M-60)及び135グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド・(ジフェニルヒドラゾン)の溶液から電荷輸送層を被覆することにより、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-900ボルトの暗所電圧から-300ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、20マイクロジュール/cm<sup>2</sup>の光エネルギーが必要であった。

上に挙げた例から、この発明のp形電荷輸送系

特開昭54-59143(12)  
が、いろいろな種類の樹脂結合剤並びにここに挙げた様な種類の相当数のヒドラゾン化合物と共に作用し得ることとは明らかである。有機及び無機の両方の電荷発生層がこの発明の電荷輸送層と共に使うのに適しており、従来公知の様に、蔗糖、重合体結合剤等の種々の組合せを使うことが出来る。比較的高い濃度で使った時、或るヒドラゾンは結晶化を生ずる傾向があり、この電荷輸送作用が劣化する。然し、使う量を減らせば有効な結果が得られる。こういう問題は当業者が容易に行なうことが出来る。

この発明の電荷輸送層を用いた電子写真部材はいろいろな濃度で、水膜、特に低濃に於ける濃度、陰極層に対する接着力並びに物理的な耐疲労性の釣合いがうまくとれている。部材は経年変化も良好で、トナーの酸化に対し著しい抵抗を持つことが判つた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の好ましい実施例の電荷発生層及び電荷輸送層を示す簡略断面図で、化学放射

に対して負に帯電した部材を露出した時の応答を例示している。第2図は第1図と同様な図であるが、部材の表面上に生ずる負の電荷を示している。第3図は第1図と同様な図で、正に帯電した部材を示している。第4図は第2図と同様な図で、正に帯電した部材の表面上に生ずる正の電荷を示している。

1 2 ……電荷発生層、1 4 ……電荷輸送層。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

代理人 弁理士 領 官 孝 一

